

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 773 180

②① N° d'enregistrement national : **97 16656**

⑤① Int Cl⁶ : D 21 H 27/28, D 21 H 17/65, B 44 C 5/04, B 32 B 3/22,
29/02

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 30.12.97.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.07.99 Bulletin 99/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ARJO WIGGINS SA Societe anonyme
— FR.

⑦② Inventeur(s) : SIMON CHRISTOPHE, CAULET
PIERRE et STERBE DANIEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ FEUILLE PAPETIERE DECORATIVE COMPRENANT UNE COMPOSITION DE DIOXYDE DE TITANE ET
STRATIFIE DECORATIF LA COMPORTANT.

⑤⑦ La présente invention concerne une feuille papetière
décorative utilisable dans la fabrication des panneaux ou
profilés décoratifs, comprenant de 5 à 50 %, en poids sec
par rapport à la feuille, de pigments d'une composition de
dioxyde de titane TiO₂ et de silice SiO₂ agencés sous la for-
me de floccs minéraux mixtes dans lesquels les particules de
TiO₂ sont espacées les unes des autres par des particules
et/ ou agrégats de SiO₂.

FR 2 773 180 - A1



1

FEUILLE PAPETIERE DECORATIVE
COMPRENANT UNE COMPOSITION DE DIOXYDE DE TITANE
ET STRATIFIE DECORATIF LA COMPORTANT

L'invention concerne des feuilles papetières décoratives utilisées dans la fabrication des panneaux ou profilés décoratifs stratifiés. L'invention concerne notamment des feuilles décoratives imprégnables par une résine thermodurcissable ainsi que les feuilles imprégnées obtenues, appelées "films décoratifs". Elle concerne aussi les feuilles décoratives dites feuilles finies. Elle concerne par ailleurs les procédés de fabrication des feuilles ainsi que les panneaux ou profilés décoratifs stratifiés les comportant.

Depuis de nombreuses années, on emploie des panneaux ou profilés décoratifs stratifiés (encore appelés « stratifiés ») comme matériaux dans les habitations et les locaux commerciaux et industriels. Des applications typiques de tels stratifiés sont les revêtements des meubles, des dessus de table, des chaises et autres ou les revêtements de sol comme en particulier les revêtements imitant le parquet.

Il existe trois grandes sortes de « stratifiés » décoratifs : les panneaux ou profilés décoratifs recouverts d'une feuille décorative adhésive, les « stratifiés » dits haute pression et les « stratifiés » dits basse pression.

Les panneaux ou profilés décoratifs sont constitués par les panneaux composés d'un support de base, en général un panneau de particules de bois ou de fibres agglomérées, et d'une feuille de papier décorative imprégnée d'une composition, appelée feuille finie, fixée sur le support au moyen d'un adhésif.

La feuille de papier est une feuille décorative comprenant entre 40 à 90 % de fibres cellulosiques courtes et 10 à 60 % de fibres cellulosiques longues, la somme faisant 100 en poids, entre 0,2 et 1 %, en poids sec du papier imprégné, d'un agent de résistance humide, entre 0,1 et 20 %, en poids sec du papier imprégné, de charges minérales et/ou organiques opacifiantes et/ou colorantes. La feuille est de couleur uniforme ou comporte des motifs décoratifs. Comme charges opacifiantes on utilise notamment le dioxyde de titane et de préférence à un taux de 10 à 20 %. De plus des motifs décoratifs peuvent être appliqués par impression sur la feuille, avant ou après imprégnation. On applique en plus un vernis ou une laque qui a pour but de protéger la surface de la feuille.

Ces feuilles sont le plus souvent imprégnées à l'aide d'une presse encolleuse ou d'un autre dispositif d'imprégnation sur une machine à papier ou hors machine à papier, à un taux de 15 à 30 % en poids sec du papier imprégné, avec des compositions comportant des dispersions aqueuses à base de copolymère styrène-acrylate d'alkyle et d'une solution aqueuse de résines thermodurcissables comportant du formaldéhyde comme les résines mélamine-formaldéhyde ou urée-formaldéhyde. Récemment on a proposé d'imprégner la feuille avec une composition exempt de formaldéhyde, cette composition comprend, de préférence 95 à 50 parts en poids sec, d'un polymère réticulable et ayant une température de transition vitreuse comprise entre -10 et

35°C, utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse stable et d'un liant à un taux de préférence de 5 à 50 parts en poids sec, la somme des parts respectives étant égale à 100.

De telles feuilles sont décrites dans les demandes de brevet WO 93/01549 et WO 93/01275.

Les feuilles imprégnées en ligne sur machine à papier sont dites préimprégnées et celles imprégnées hors ligne sont dites post-imprégnées.

Il est important que la feuille obtenue, dite feuille finie, soit bien opaque afin que l'on ne voit pas le support à travers. Il faut aussi que la tenue à la lumière, du fait de leur exposition, soit élevée; elle est de préférence supérieure ou égale à 6 sur l'échelle des bleus selon la norme ISO 4586-2.16. C'est pourquoi les pigments de dioxyde de titane utilisés sont en fait des pigments dont la surface a été traitée par des oxydes du silicium ou de l'aluminium ou du phosphore ou encore de cérium, de zinc ou de zirconium en mélange éventuellement, à un taux d'environ 5 à 10 % en poids. Plus précisément il s'agit de particules de silice, d'alumine et de phosphate. Ce traitement permet aussi de régler l'ionicté des pigments.

On produit les stratifiés décoratifs dits haute pression à partir d'une âme constituée de feuilles imprégnées de résine. Ces feuilles sont généralement en papier kraft et ont été imprégnées d'une résine thermodurcissable, le plus souvent d'une résine phénolique.

Après avoir imprégné les feuilles de résine, on les sèche, on les découpe, puis on les empile les unes sur les autres. Le nombre de feuilles dans la pile dépend des applications et varie entre 3 et 9, mais peut être supérieur.

On place ensuite sur la pile de feuilles constituant l'âme, une feuille décorative. En général, on place au-dessus de la feuille décorative, une feuille protectrice de recouvrement, dite "overlay", dépourvue de motif et transparente dans le stratifié final, pour améliorer la résistance à l'abrasion du stratifié.

On place ensuite la pile de feuilles imprégnées dans une presse à stratifier dont les plateaux sont munis d'une tôle conférant l'état de surface au stratifié. Puis, on densifie la pile par chauffage, à une température de l'ordre de 110°C à 170°C, et par pressage, à une pression de l'ordre de 5,5 MPa à 11 MPa, pendant environ 25 à 60 minutes, pour obtenir une structure unitaire.

On fixe ensuite cette structure sur un support de base, par exemple en la collant sur ledit support tel qu'un panneau de particules agglomérées, notamment de particules de bois agglomérées.

On produit les stratifiés décoratifs dits basse pression en utilisant uniquement une feuille décorative imprégnée de résine thermodurcissable, et éventuellement une feuille overlay, que l'on stratifie directement sur le support de base tel qu'un panneau pendant un cycle court, la température étant de l'ordre de 160 à 175°C et la pression de 1,25 MPa à 3 MPa.

La feuille décorative imprégnable utilisée pour la fabrication de ces deux sortes de stratifiés, basse et haute pression, est en général une feuille de papier réalisée sur machine à papier et qui comporte des fibres de

cellulose et éventuellement des fibres synthétiques, les fibres de cellulose se répartissant, en poids, entre 40 à 100 %, de préférence 80 à 100 %, en fibres courtes et entre 0 à 60 %, de préférence 0 à 20 %, en fibres longues, 0,2 à 1 % en poids sec par rapport à la feuille, de préférence 0,4 à 0,5 %, d'un agent de résistance humide, et 5 à 50 %, en poids sec par rapport à la feuille, de particules décoratives par exemple des pigments indescents, et/ou de colorants pigmentaires ou organiques, et/ ou de charges opacifiantes comme le dioxyde de titane, notamment de type rutile, ladite charge opacifiante comme le dioxyde de titane étant en quantités de préférence d'au moins 15%, en général, comprises entre environ 15 à 40 % par rapport au poids de la feuille. Elle peut contenir aussi d'autres additifs usuellement employés en papeterie et en particulier des agents de rétention ou des agents spécifiques tels que des produits alcalins permettant de contrôler des caractéristiques comme le postformage.

On peut par ailleurs imprimer un décor sur cette feuille, par exemple une imitation bois ou tout autre décor fantaisie.

Cette feuille est ensuite imprégnée d'une résine thermodurcissable mais stable thermiquement (ne jaunissant pas), le plus souvent par des résines de mélamine-formaldéhyde ou des résines d'urée-formaldéhyde, ou parfois des résines de benzoguanamine-formaldéhyde, des résines de polyester insaturé.

Dans une seconde étape, la feuille imprégnée est chauffée et la résine est partiellement réticulée (thermodurcie) afin que la résine ne soit plus dans un état collant et que la feuille soit manipulable. Une telle feuille décorative imprégnée de résine partiellement réticulée est appelée, en termes de métier, "film décor" ou "film décoratif" ou encore "film mélaminé".

Cette seconde étape est généralement réalisée en portant la feuille à des températures d'environ 110 à 140 °C et est contrôlée, de façon à ce que la résine lors de la stratification finale du film décor flue correctement dans la feuille, par la mesure du taux de volatils restant dans le film décor. En effet ce film décor comporte alors un certain pourcentage, de l'ordre de 5 à 8 %, de produits volatils (eau solvant de la résine, eau résultant de la condensation chimique de la résine, le formaldéhyde résiduel, les autres produits résiduels). Ces volatils représentent les composés qui seront éliminés lors de la réticulation totale de la résine, pendant la stratification du film décor.

La résine, une fois totalement thermodurcie, après stratification, apportera de la résistance de surface au stratifié final (résistance à l'abrasion, résistance à la salissure, à la vapeur d'eau et aux agents chimiques comme les solvants, les acides et les bases, etc...).

Par ailleurs, cette feuille, une fois stratifiée, doit avoir une tenue à la lumière très élevée car elle est exposée en quasi-permanence aux rayonnements lumineux de par son usage de recouvrement de surface; les composés qui la constituent doivent donc être sélectionnés de manière à obtenir cette tenue lumière, de préférence supérieure ou égale à 6 sur l'échelle des bleus selon la norme ISO 4586-2.16. Les pigments de dioxyde de titane utilisés sont en fait du même type que ceux utilisés dans le cas de la feuille finie.

De plus, cette feuille doit permettre d'obtenir un film décor opaque après stratification. Il est en effet important, comme dans le cas de la feuille finie, que l'on ne voit pas le support de base et/ou les feuilles de

papier kraft sur lequel ou lesquelles on a stratifié la feuille décorative imprégnée, à travers ladite feuille, afin qu'il n'y ait pas d'interférence avec le décor de la feuille. Il faut donc avoir une feuille décorative donnant le plus d'opacité possible.

Dans le cas d'un décor blanc, pour lequel on utilise une charge opacifiante très blanche comme le dioxyde de titane, on est alors contraint d'utiliser de grandes quantités de charges comme le dioxyde de titane (environ 40 % en poids par rapport à la feuille) pour obtenir cette opacité. En effet, après imprégnation et stratification, seul le dioxyde de titane apporte de l'opacité car, du fait que la cellulose présente un indice de réfraction proche de celui de la résine, les fibres de cellulose sont rendues transparentes, et cela d'autant plus que la quantité de résine est importante.

Il faut donc mettre le plus possible de charge comme le dioxyde de titane mais ceci est onéreux et défavorable aux caractéristiques mécaniques de la feuille.

L'un des paramètres qui intervient dans le pouvoir opacifiant d'un pigment est son pouvoir de diffusion. L'une des caractéristiques du pigment qui est liée à cette diffusion est la granulométrie et à la forme du pigment opacifiant. Dans le cas des pigments de dioxyde de titane, leur granulométrie est d'environ 0,2 à 0,3 μm .

L'autre caractéristique qui influence la diffusion de la lumière est l'indice de réfraction. Plus la différence entre les indices de réfraction d'un pigment et de son milieu (ici la résine thermodurcissable ou une composition d'imprégnation de feuille finie) est grande, meilleure est la diffusion de la lumière et donc l'opacité. Dans le cas des pigments de dioxyde de titane de type rutile il est de 2,7 alors que l'indice de réfraction des fibres de cellulose est d'environ 1,5. On préfère le dioxyde de titane de type rutile à celui de type anatase car son indice de réfraction est le plus élevé, celui de l'anatase n'étant que de 2,55.

Pour améliorer le pouvoir opacifiant d'un pigment, il a été constaté qu'il est préférable que lesdits pigments soient séparés, c'est pourquoi il est usuel de lui adjoindre des particules, appelées extendeurs. Les extendeurs du dioxyde de titane sont choisis parmi les silicoaluminates, la silice, le talc ou les kaolins notamment le kaolin calciné. Ces extendeurs sont en général sous forme d'aggrégats et ont une granulométrie supérieure à celle du dioxyde de titane, ils font entre environ 1 et 10 μm de diamètre.

L'utilisation d'extendeur du dioxyde de titane est décrite dans l'article "A comparison of structured pigments for titanium dioxide extension", TAPPI JOURNAL, Avril 1993, pages 70-76.

Plus spécifiquement dans le domaine des panneaux décoratifs stratifiés, on a décrit dans la demande de brevet WO 89/08739, l'utilisation d'une silice amorphe précipitée particulière pour remplacer 5 à 40 % du dioxyde de titane afin d'obtenir des feuilles imprégnables de résine thermodurcissables pour constituer l'âme d'un stratifié décoratif. Cette silice joue le rôle d'extendeur du dioxyde de titane.

Cependant il s'avère nécessaire d'améliorer encore l'opacité des feuilles décoratives tout en conservant une bonne tenue à la lumière.

L'invention vise à résoudre ces problèmes et a donc pour but de fournir une feuille papetière décorative utilisable dans les stratifiés décoratifs, ladite feuille conduisant à une opacité élevée du stratifié décoratif final tout en lui conservant une bonne tenue à la lumière.

- 5 La demanderesse a trouvé que le but de l'invention est atteint si la feuille papetière comporte comme pigments opacifiants des pigments d'une composition de dioxyde de titane et de silice sous forme de floccs minéraux mixtes.

Comme le montrent les exemples ci-dessous, il est en effet surprenant que l'on obtienne un effet relatif à l'opacité supérieur à l'effet obtenu en utilisant des extendeurs et du dioxyde de titane séparément.

10

Plus précisément, l'invention fournit une feuille papetière décorative utilisable dans la fabrication des panneaux ou profilés décoratifs, comprenant de 5 à 50 %, en poids sec par rapport à la feuille, d'une composition de dioxyde de titane TiO_2 et de silice SiO_2 sous la forme de floccs minéraux mixtes dans lesquels des particules de TiO_2 sont espacées les unes des autres par des agrégats de SiO_2 .

- 15 Au sens de l'invention, on entend désigner sous le terme flocc, des agglomérats mixtes des deux espèces minérales TiO_2 et SiO_2 . Ces agglomérats résultent de l'association entre des particules de TiO_2 et des particules ou d'aggrégats de particules SiO_2 qui viennent s'intercaler entre les particules de TiO_2 .

La cohésion interne des floccs minéraux mixtes, issus de l'association au TiO_2 d'un agent espaceur inorganique
20 comme la silice repose sur la solidité de liaisons ioniques établies entre le TiO_2 et l'agent espaceur. Cette cohésion découle directement du procédé pour préparer lesdits floccs mixtes. Plus précisément, ces floccs sont obtenus dans des conditions opératoires telles que le TiO_2 et l'agent espaceur SiO_2 , présentent des charges de surface opposées et significativement différentes. En particulier, le TiO_2 et l'agent espaceur considéré se doivent de posséder des points isoélectriques suffisamment différents pour qu'il puisse exister une plage de pH
25 dans laquelle ces deux espèces minérales possèdent des charges opposées. Dans ces conditions, les deux espèces minérales manifestent l'une vis-à-vis de l'autre une attraction électrostatique. Les forces d'attraction résultantes doivent être suffisantes pour d'une part conduire à un agencement structural des deux composés et d'autre part, pour les stabiliser sous cette forme.

En ce qui concerne le point isoélectrique, il correspond au pH pour lequel la particule de l'espèce minérale
30 considérée a une charge de surface globalement nulle. Pour un pH supérieur à cette valeur, la charge est globalement négative et pour un pH inférieur, la charge est globalement positive.

Le procédé de préparation d'une dite composition à base de TiO_2 et de silice selon l'invention comprend les étapes selon lesquelles :

- 35 a) on mélange à une dispersion aqueuse de TiO_2 , une dispersion aqueuse de silice SiO_2 , le mélange des deux dispersions étant effectué sous agitation et à pH compris entre les points isoélectriques

respectifs desdits TiO_2 et SiO_2 et choisi de telle manière que lesdits TiO_2 et SiO_2 possèdent des charges de surface opposées et suffisamment différentes pour conduire, sous l'effet de forces électrostatiques, à leur agencement en des floccs minéraux mixtes dans lesquels les particules de TiO_2 sont globalement espacées les unes des autres par des agrégats de SiO_2 , notamment entre 4,5 et 6,5, de préférence de l'ordre de 5,5.

- 5 b) on règle le cas échéant, le pH à la valeur fixée en étape 1, notamment à environ 5,5
- c) on mûrit la dispersion aqueuse de floccs minéraux mixtes résultante à une température suffisante pour renforcer la solidité des liaisons établies entre les particules de TiO_2 et les particules et/ou agrégats de SiO_2 , notamment à une température entre 60°C et 100°C pendant au moins 30 minutes,
- d) on récupère ladite composition sous forme d'une dispersion aqueuse de floccs minéraux
- 10 mixtes et,
- e) éventuellement, on formule ladite composition sous une forme sèche.

Les floccs minéraux mixtes composant la composition attendue, se forment donc sous agitation desdites dispersions, généralement à température ambiante et à un pH tel que défini précédemment. Il peut le cas échéant, être nécessaire de procéder en cours de réaction à un ajustement du pH pour le maintenir à une valeur

15 propice à la formation desdits floccs.

L'attraction est immédiate. Toutefois, il est préférable de maintenir l'agitation pendant environ 15 minutes de façon à stabiliser le système avant l'étape de mûrissement.

La dispersion aqueuse de TiO_2 mise en oeuvre dans le procédé comprend environ 5 à 80% en poids de TiO_2 et de préférence environ 5 à 40%. A cet égard, le point limitant est la viscosité de la suspension qui doit rester à

20 une valeur raisonnable pour être aisément manipulable.

La silice peut être introduite soit sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de silice de type slurry ou être générée in situ par acidification d'une solution de silicates.

Dans le cas particulier où l'on précipite la silice in situ dans la dispersion de TiO_2 il est procédé, après l'étape de précipitation, à un ajustement du pH du milieu réactionnel, à une valeur propice à la manifestation des

25 forces électrostatiques entre le TiO_2 et la silice ainsi générée et qui sont donc nécessaires à leur hétérocoagulation.

Comme explicité ci-dessus, les conditions opératoires propices à la manifestation du phénomène d'hétérocoagulation entre l'agent espaceur inorganique SiO_2 et le TiO_2 sont notamment le choix d'un pH dans une plage définie par leurs points isoélectriques respectifs. Il convient de choisir ce pH de telle manière que les

30 deux composés aient des charges de surface opposées et suffisamment différentes. Pour des raisons de mise en oeuvre, il est souhaitable que les points isoélectriques de l'agent espaceur et du TiO_2 soient espacés d'au moins une unité pH.

L'emploi de la silice à titre d'agent espaceur conformément à la présente invention est avantageux à plusieurs titres. Tout d'abord, elle possède un point isoélectrique aux environs de 2 soit une valeur

35 suffisamment différente de celle du point isoélectrique de la forme cationique du TiO_2 (6,5 à 7). Par

ailleurs, la silice présente l'avantage de ne pas absorber de manière significative la lumière du visible ce qui est favorable en terme de blancheur de la feuille.

De préférence, le dioxyde de titane a une tenue à la lumière élevée. Il s'agit notamment d'un dioxyde de titane de type rutile. De façon appropriée, les particules de TiO_2 ont une taille de 0.1 à 1 μm .

- 5 Dans un mode de réalisation particulier, le dioxyde de titane TiO_2 est revêtu d'un traitement de surface minéral et éventuellement les floccs minéraux mixtes sont aussi revêtus d'un traitement de surface. Plus particulièrement, le traitement de surface comprend un composant choisi parmi les alumine, silice, zircone, phosphate, oxyde de cérium, oxyde de zinc, oxyde de titane et leurs mélanges. Plus particulièrement encore, le traitement de surface représente environ 5 à 20% par rapport au poids total
- 10 des floccs minéraux mixtes.

De préférence, la silice SiO_2 est utilisée à raison de 1 à 20 %, de préférence 5 à 15 %, en poids par rapport au poids de TiO_2 . Plus particulièrement, la silice SiO_2 est utilisée à raison d'environ 10% à 15% en poids par rapport au poids de TiO_2 .

De préférence, le TiO_2 est un TiO_2 rutile cationique.

- 15 Dans un mode de réalisation avantageux, la silice possède une surface spécifique comprise entre 20 et 300 m^2/g . On utilise en particulier une silice se présentant sous la forme d'agrégats de taille comprise entre 0.5 et 10 μm , de préférence entre 0.5 et 2 μm .

Dans un mode de réalisation le grammage de la feuille décorative selon l'invention est de 40 à 150 g/m^2 , de préférence 60 à 100 g/m^2 .

- 20 De préférence les charges opacifiantes à base de ladite composition dudit dioxyde de titane et de silice sont présentes à un taux de 8 à 45 % en poids sec de la feuille. D'autres charges blanches comme le kaolin ou le talc et/ou des colorants pigmentaires peuvent être utilisés en complément avec ledit dioxyde de titane.

- Dans un mode de réalisation, la feuille de papier selon l'invention comprend : des fibres cellulosiques et
- 25 éventuellement des fibres synthétiques, les fibres de cellulose se répartissant en poids entre 40 à 100 %, de préférence 60 à 100 %, en fibres courtes et entre 0 à 60 %, de préférence 0 à 40 %, en fibres longues, 0,2 à 1 %, de préférence 0,4 à 0,6 %, d'un agent de résistance humide en poids sec par rapport au poids de la feuille.

- 30 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication par voie humide de ladite feuille décorative qui se caractérise en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- sur une machine à papier, on forme une feuille, à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et éventuellement de fibres synthétiques, et 5 à 50 % en poids sec par rapport à la feuille de ladite composition de dioxyde de titane et de silice et éventuellement d'autres additifs usuellement employés

- 35 pour ces feuilles,

- on l'essore, et éventuellement on la sèche,

Selon un cas particulier, le procédé comprend les étapes suivantes :

- sur une machine à papier, on forme une feuille, à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et éventuellement de fibres synthétiques, ces fibres se répartissant entre 40 à 100 %, de préférence 60 à 100 %, en fibres courtes et entre 0 à 60 %, de préférence 0 à 20 %, en fibres longues, 0,2 à 1 %, de préférence 0,4 à 0,6 %, d'un agent de résistance humide en poids sec par rapport à la feuille, et 5 à 50 % en poids sec par rapport à la feuille de ladite composition de dioxyde de titane et de silice et éventuellement d'autres additifs usuellement employés pour ces feuilles,
- on essore et on sèche la feuille.

Selon un cas particulier, l'invention fournit aussi un procédé de fabrication d'une feuille décorative imprégnée d'une résine thermodurcissable partiellement réticulée (film décoratif) qui se caractérise en ce qu'on utilise une feuille papetière telle que précédemment décrite, que l'on imprègne ladite feuille avec une résine thermodurcissable et que l'on réticule partiellement la résine, le taux de composés volatils étant compris entre 5 et 8 % en poids de la feuille.

En particulier la résine thermodurcissable est choisie parmi les résines mélamine-formaldéhyde, les résines urée-formaldéhyde ou parmi les résines benzoguanamine-formaldéhyde, les résines de polyester insaturé ou leurs mélanges.

L'invention concerne aussi une feuille décorative imprégnée dite feuille finie ainsi que son procédé de fabrication. Dans un mode de réalisation la feuille décorative imprégnée comprend une feuille papetière de base comprenant entre 40 à 90 % de fibres cellulosiques courtes et 10 à 60 % de fibres longues, la somme faisant 100 en poids, entre 0,2 et 1 %, en poids sec du papier imprégné, d'un agent de résistance humide, entre 5 et 25 % en poids sec du papier imprégné, de ladite composition de dioxyde de titane et de silice selon l'invention, et ladite feuille papetière étant imprégnée, à un taux de 15 à 30 % en poids sec du papier imprégné, d'une composition d'imprégnation choisie parmi les mélanges comprenant une résine thermodurcissable et les copolymères styrène-acrylate d'alkyle.

L'invention a aussi pour objet un panneau ou profilé décoratif stratifié qui se caractérise par le fait qu'il comporte comme feuille décorative l'une des feuilles comme décrit précédemment.

Plus particulièrement, le panneau ou profilé décoratif selon l'invention comporte un support de base comme un panneau de particules ou de fibres agglomérées et

- soit une dite feuille décorative selon l'invention, fixée à l'aide d'un adhésif ou stratifiée directement à sa surface,

- soit une structure unitaire constituée de feuilles de papier kraft imprégnées d'une résine thermodurcissable et une dite feuille décorative imprégnée d'une résine thermodurcissable selon l'invention, l'unité étant fixée à l'aide d'un adhésif à la surface dudit stratifié.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs suivants :

EXEMPLES :EXEMPLE 1 COMPARATIF :

Etape 1 : On réalise une feuille de papier témoin à usage décoratif selon l'art antérieur :

5 Sur une machine à papier de type Foudrinier, on réalise une feuille de papier en mélangeant en masse, à une suspension de fibres de cellulose en milieu aqueux, 0,5 % en poids sec par rapport à la feuille d'un agent de résistance humide (une résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine), des pigments de dioxyde de titane en quantités telles qu'ils soient présents à raison d'environ 38 % en poids dans le papier. Le taux de dioxyde de titane est déterminé par le taux de cendres à 800°C, le dioxyde de titane étant le seul composé minéral donc incombustible dans le papier, en dehors des résidus dans la pâte (en quantités très

10 faibles).

Le dioxyde de titane est de type rutile grade lamifié c'est-à-dire qu'il comporte un traitement de surface avec environ 8 % de phosphate-alumine (P_2O_6/Al_2O_3) avec un potentiel Zeta positif à pH6, pour obtenir une bonne tenue lumière du pigment et régler l'ionocité de surface du pigment. Il s'agit du pigment de TiO_2 rutile cationique commercialisé sous la marque Rhoditan RL 62 par Rhône Poulenc.

15 Sa dimension moyenne est d'environ 0,3µm.

On forme et on sèche la feuille.

Etape 2 : A l'aide d'une imprégnatrice de laboratoire, on imprègne la feuille de résine thermodurcissable (mélamine-formaldéhyde) en solution aqueuse. Ensuite on sèche la résine pour obtenir une résine avec un taux de volatils de 6,5 % en poids. Le taux de volatils est déterminé en chauffant la feuille imprégnée de

20 résine à 160°C pendant cinq minutes, il correspond au rapport de la différence du poids de la feuille à la sortie de l'étuve et de son poids avant l'entrée en étuve sur le poids avant l'entrée en étuve.

Etape 3 : On réalise, en laboratoire, une plaque de papiers stratifiés de type haute pression en empilant cinq feuilles de papier kraft déjà imprégnées d'une résine phénolique thermodurcissable et la feuille obtenue que l'on place sur le haut de la pile. On soumet l'ensemble à une température de 150 °C pendant

25 40 minutes sous une pression de 10 MPa .

EXEMPLE 2 COMPARATIF :

Etape 1 : On réalise une feuille de papier témoin à usage décoratif selon l'art antérieur en utilisant un agent extenseur du dioxyde de titane:

30 Sur une machine à papier de type Foudrinier, on réalise une feuille de papier en mélangeant en masse, à une suspension de fibres de cellulose en milieu aqueux, 0,5 % en poids sec par rapport à la feuille d'un agent de résistance humide (une résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine), des pigments de dioxyde de titane grade lamifié en quantités telles qu'ils soient présents à raison d'environ 36 % en poids dans le papier en mélange avec un extenseur en quantités telles qu'ils soient présents à raison d'environ 2 % en

35 poids dans le papier.

Le dioxyde de titane est le même que celui utilisé à l'exemple 1.

L'agent extenseur est du kaolin calciné.

On sèche la feuille.

On procède aux étapes 2 et 3 comme à l'exemple 1.

EXEMPLE 3 COMPARATIF:

- 5 On procède comme à l'exemple 2 mais le dioxyde de titane grade lamifié est à un taux de 38 %.

EXEMPLE 4 :

Etape 1 : On réalise une feuille de papier à usage décoratif selon l'invention :

- 10 Sur une machine à papier de type Foudrinier, on réalise une feuille de papier en mélangeant en masse, à une suspension de fibres de cellulose en milieu aqueux, 0,5 % en poids par rapport à la feuille d'un agent de résistance humide (une résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine), une composition de floccs des pigments de dioxyde de titane grade lamifié et de silice en quantités telles qu'ils soient présents à raison d'environ 38 % en poids dans le papier.

- 15 Les floccs minéraux mixtes $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sont réalisés par hétérofloculation des particules de TiO_2 avec les agrégats de silice.

- Le processus d'hétérocoagulation consiste donc à ajouter à pH régulé le slurry de silice dans un pied de cuve agité contenant la suspension de TiO_2 (suspension aqueuse de pigments RL 62 titrant à 40g/l). Le pH d'hétérocoagulation peut être choisi entre 4.5 et 6.5 mais il est préférable de travailler à pH = 5.5, le pH est régulé en ajoutant simultanément au slurry de silice une solution d'acide chlorhydrique. Cette
- 20 opération a lieu à température ambiante. La suspension finale contient 10% en masse de silice par rapport à la teneur en pigment TiO_2 et l'extrait sec global ($\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$) est d'environ 11%.

- Après un contact de 16 minutes à pH régulé de 5.5 la suspension, toujours agitée, est portée à une température comprise entre 60°C et la température d'ébullition pendant 1 à 3 heures puis refroidie à température ambiante.

- 25 La feuille de papier obtenue est traitée selon l'étape 2 d'imprégnation avec la résine thermodurcissable et l'étape 3 de stratification comme à l'exemple 1.

EXEMPLE 5 :

- 30 On réalise une feuille selon l'exemple 4 mais le taux de silice par rapport au dioxyde de titane est de 15 %.

Résultats :

Les données et résultats des tests relatifs aux exemples 1 à 5 sont présentés dans le Tableau 1.

- 35 Ces exemples montrent que les papiers selon l'invention ont une opacité supérieure pour un taux de cendres quasi identique et en conséquence moins de dioxyde de titane. En outre, ces papiers présentent une blancheur améliorée (diminution de l'indice jaune b^* et augmentation de la luminosité L^*).

DESCRIPTION ET CONDITIONS DE REALISATION DES TESTS :

- Le taux de TiO_2 réel dans le Tableau 1 exprime le taux TiO_2 sans le traitement de surface donnant le grade lamifié et sans la silice des floes le cas échéant.
- 5 - Le grammage des feuilles est déterminé selon la norme ISO 536 après conditionnement selon la norme ISO 187.
 - La perméabilité à l'air, méthode porosité Gurley, est déterminée selon la norme ISO 5636-5R (1990).
 - La teneur en cendres à 800°C est déterminée selon la norme française NF-Q-03.047 (Nov. 1971).
- 10 Les tests suivants sont réalisés sur le film décor (feuille imprégnée de résine) stratifié avec des feuilles de papier kraft formant la plaque haute pression :
 - Les mesures des coordonnées colorimétriques L^* , a^* , b^* dans le système CIELAB ont été mesurées pour définir la blancheur de la feuille après stratification sur un spectrocolorimètre ELREPHO 2000 dans le système CIE sous illuminant D65 (lumière du jour et sans UV) et sous un angle d'observation de 10
 - 15 degrés.
 - L'opacité est déterminée sur la face apparente du film décor comme suit : sur un spectrophotomètre ELREPHO 2000, sous l'illuminant C et sous un angle d'observation à 10 degrés, on mesure le coefficient de réflexion du film décoratif stratifié sur un fond kraft R_0 et le coefficient de réflexion R_b du film stratifié sur un fond blanc. L'opacité de l'échantillon est donnée par le rapport entre ces deux coefficients R_0 / R_b
 - 20 et est exprimée en pour cent.
 - La tenue lumière est réalisée selon la norme ISO 4586-2.16 selon l'échelle des bleus. La présente invention fournit des feuilles décoratives qui une fois stratifiées présente une tenue à la lumière supérieure ou égale à 6 sur l'échelle des bleus.
- 25 La résistance à l'abrasion des stratifiés selon l'invention n'est pas altérée ou très peu altérée. Il n'apparaît pas de fissurations à leur surface et ils ont une bonne résistance à l'arrachage.

	Exemple 1 comparatif (témoin)	Exemple 2 comparatif	Exemple 3 comparatif	Exemple 4	Exemple 5
taux de cendres (%)	38	38	40	38	38
dont :					
dioxyde de titane grade lamifié	38	36	38	0	0
flocs de dioxyde de titane grade lamifié et SiO ₂	0	0	0	38	38
agent extendeur	0	2	2	0	0
grammage (g/m ²)	80	80	80	80	80
épaisseur (µm)	105	104	101	103	103
poids de cendres (g/m ²)	30,4	30,4	32	30,4	30,4
taux de TiO ₂ réel (g/m ²)	28	26,5	28	25,2	23,8
L*	89,7	89,5	89,7	90	90
a*	-1	-1,1	-1,2	-1,1	-1,1
b*	2,3	2,2	2,4	1,8	1,7
porosité Gurley (s)	13	13	16	15	16
opacité sur plaque (%)	92	92	92,5	93	94
tenue lumière	≥ 6	≥ 6	≥ 6	≥ 6	≥ 6

TABLEAU 1

REVENDEICATIONS

1. Feuille papetière décorative utilisable dans la fabrication des panneaux ou profilés décoratifs, comprenant de 5 à 50 %, en poids sec par rapport à la feuille, d'une composition de dioxyde de titane TiO_2 et de silice SiO_2 sous la forme de floccs minéraux mixtes dans lesquels des particules de TiO_2 sont espacées les unes des autres par des agrégats de SiO_2 .

2. Feuille décorative selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit dioxyde de titane est de type rutile.

3. Feuille décorative selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit dioxyde de titane TiO_2 est revêtu d'un traitement de surface minéral.

4. Feuille décorative selon la revendication 3, caractérisée en ce que le traitement de surface comprend au moins un composant choisi parmi les alumine, silice, zircone, phosphate, oxyde de cérium, oxyde de zinc, oxyde de titane et leurs mélanges.

5. Feuille décorative selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la silice SiO_2 est utilisée à raison de 1 à 20 %, de préférence 5 à 15 %, en poids par rapport au poids de TiO_2 .

6. Feuille décorative selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la silice SiO_2 est utilisée à raison d'environ 10 % à 15 en poids par rapport au poids de TiO_2 .

7. Feuille décorative selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le TiO_2 est un TiO_2 rutile cationique.

8. Feuille décorative selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la silice possède une surface spécifique comprise entre environ 20 et 300 m^2/g .

9. Feuille décorative selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la silice se présente sous la forme d'agrégats de taille comprise entre 0,5 et 10 μm .

10. Feuille décorative selon l'une des revendications 3 à 9, caractérisée en ce que la taille des particules de TiO_2 est comprise entre 0.1 et 1 μm .

11. Feuille décorative selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition de dioxyde de titane et de silice est présente à un taux de 8 à 45 % en poids sec par rapport au poids de la feuille.

12. Feuille décorative selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend des fibres cellulosiques et éventuellement des fibres synthétiques, les fibres cellulosiques se répartissant en poids entre 40 à 100 % , de préférence 60 à 100 %, en fibres courtes et entre 0 à 60 %, de préférence 0 à 40 %, en fibres longues, 0,2 à 1 %, de préférence 0,4 à 0,6 %, d'un agent de résistance humide en poids sec par rapport au poids de la feuille.

13. Feuille décorative selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le grammage de la feuille est de 40 à 150 g/m², de préférence de 60 à 100 g/m².

14. Feuille décorative selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la feuille est blanche.

15. Feuille papetière décorative imprégnée d'une résine thermodurcissable partiellement réticulée, dite "film décoratif, caractérisée par le fait qu'elle comporte une feuille papetière selon l'une des revendications précédentes.

16. Feuille selon la revendication 15, caractérisée par le fait que ladite résine est choisie parmi les résines mélamine-formaldéhyde, les résines urée-formaldéhyde, les résines benzoguanamine-formaldéhyde, les résines de polyester insaturé et leurs mélanges.

17. Feuille de papier décorative imprégnée, dite feuille finie, caractérisée par le fait qu'elle comprend une feuille papetière de base comprenant :

- entre 40 à 90 % de fibres cellulosiques courtes et 10 à 60 % de fibres longues, la somme faisant 100 en poids,

- entre 0,2 et 1 %, en poids sec du papier imprégné, d'un agent de résistance humide,

- entre 5 et 25 %, en poids sec du papier imprégné, de ladite composition de dioxyde de titane et de silice selon les revendications 1 à 10,

et ladite feuille papetière étant imprégnée, à un taux de 15 à 30 % en poids sec du papier imprégné, d'une composition d'imprégnation choisie parmi les mélanges comprenant une résine thermodurcissable et les copolymères styrène-acrylate d'alkyle.

18. Procédé de fabrication par voie humide d'une feuille décorative selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- sur une machine à papier, on forme une feuille, à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et éventuellement de fibres synthétiques, et 5 à 50 % de ladite composition de dioxyde de titane et de silice, en poids sec par rapport à la feuille et éventuellement d'autres additifs usuellement employés pour ces feuilles,
- onessore et on sèche la feuille.

19. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- sur une machine à papier, on forme une feuille, à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose ces fibres se répartissant, en poids, entre 40 à 100 %, de préférence 60 à 100 %, en fibres courtes et entre 0 à 60 %, de préférence 0 à 20 %, en fibres longues, 0,2 à 1 %, de préférence 0,4 à 0,6 %, d'un agent de résistance humide en poids sec par rapport à la feuille, et 5 à 50 % de ladite composition de dioxyde de titane et de silice, en poids sec par rapport à la feuille et éventuellement d'autres additifs usuellement employés pour ces feuilles,
- onessore et on sèche la feuille.

20. Procédé de fabrication d'une feuille décorative imprégnée d'une résine thermodurcissable partiellement réticulée selon les revendications 15 ou 16, caractérisé en ce qu'on utilise une feuille selon l'une des revendications 1 à 14 ou obtenue selon la revendication 18 ou 19, que l'on imprègne ladite feuille avec une résine thermodurcissable et que l'on réticule partiellement la résine, le taux de composés volatils étant compris entre 5 et 8 % en poids de la feuille.

21. Panneau ou profilé décoratif stratifié caractérisé par le fait qu'il comporte comme feuille décorative une feuille selon l'une des revendications 1 à 17 ou obtenue selon l'une des revendications 18 à 20.

22. Panneau ou profilé décoratif stratifié selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la tenue à la lumière est supérieure ou égale à 6 sur l'échelle des bleus selon la norme ISO 4586-2.16.

23. Panneau ou profilé décoratif stratifié selon les revendications 21 ou 22, comportant un support de base comme un panneau de particules ou de fibres agglomérées et une feuille décorative fixée à l'aide d'un adhésif à sa surface, caractérisé par le fait que ladite feuille décorative est une feuille telle que définie dans la revendication 17 ou obtenue selon la revendication 18 ou 19.

24. Panneau ou profilé décoratif stratifié basse pression selon les revendications 21 ou 22, comportant un support de base comme un panneau de particules ou de fibres agglomérées et une feuille décorative stratifiée directement à sa surface, caractérisé par le fait que ladite feuille décorative est une feuille telle que définie dans la revendication 15 ou 16 ou obtenue selon la revendication 20.

25. Panneau ou profilé décoratif stratifié haute pression selon les revendications 21 ou 22, comportant un support de base comme un panneau de particules ou de fibres agglomérées et une structure unitaire constituée de feuilles de papier kraft imprégnées d'une résine thermodurcissable et une feuille décorative imprégnée d'une résine thermodurcissable, l'unité étant fixée à l'aide d'un adhésif à la surface dudit stratifié, caractérisé par le fait que ladite feuille décorative est une feuille telle que définie dans la revendication 15 ou 16 ou obtenue selon la revendication 20.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2773180

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 553713
FR 9716656

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	WO 89 08739 A (PPG INDUSTRIES INC) 21 septembre 1989 * le document en entier *	1-9, 13-16, 18,20,21
Y	EP 0 573 150 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 8 décembre 1993 * revendications 1-3,6,8 *	1,2
Y	GB 2 234 990 A (TIOXIDE GROUP PLC) 20 février 1991 * le document en entier *	1-9, 13-16, 18,20,21
A	US 4 461 810 A (JACOBSON HOWARD W) 24 juillet 1984 * le document en entier *	1-4,21, 22
A	US 2 943 013 A (ARLEDTER HANNS F) 28 juin 1960	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		D21H B44C C09C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
16 septembre 1998		Songy, O
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)